



TITLE:

Studies on Novel Anisotropic Polymer
Composites Synthesized from Mesomorphic
Colloidal Suspensions of Cellulose
Nanocrystals(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Tatsumi, Mio

CITATION:

Tatsumi, Mio. Studies on Novel Anisotropic Polymer Composites Synthesized from Mesomorphic Colloidal Suspensions of Cellulose Nanocrystals. 京都大学, 2015, 博士(農学)

ISSUE DATE:

2015-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19320>

RIGHT:

許諾条件により本文は2015-10-05に公開

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	巽美緒
論文題目	Studies on Novel Anisotropic Polymer Composites Synthesized from Mesomorphic Colloidal Suspensions of Cellulose Nanocrystals (セルロースナノクリスタルのコロイド液晶からの異方性高分子複合材料の創製に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>セルロースナノクリスタル(CNC)は、天然セルロース繊維を硫酸加水分解して得られる高結晶性の棒状粒子である。CNCは水中で良分散し、均一かつ安定なコロイド状懸濁液を形成する。臨界濃度以上のCNC懸濁液は等方性相と異方性相に分離し、下層の異方性相においてはキラルネマティック液晶を形成する。また、CNCは高アスペクト比かつ剛直性の高いナノ粒子である。CNCを高分子複合材料のフィラー（充填剤）に用いることにより、光学機能の付与や力学性能の向上が期待できる。本論文では、CNC液晶構造のポリマーマトリクス内への固定化と材料物性に及ぼすその効果について論じるとともに、マトリクス内のCNCの配向分布を磁場印加あるいはせん断印加によって制御する方法について検討している。論文は5章より構成されており、各章の概要は以下の通りである。</p> <p>第1章では、CNCの構造特性およびフィラーとしてマトリクスに与える効果について概説した上で、セルロース系新規複合材料の設計開発に向けて液晶形成能をもつCNCの有用性を提示するとともに、本研究の目的について述べている。</p> <p>第2章では、CNCの異方性相をポリマーマトリクス内に固定化させる実験と得られた複合材料の特性解析の結果について論じている。CNCを2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)水溶液に懸濁させたCNC/水/HEMA懸濁液は、CNC/水懸濁液と同様に臨界濃度以上で相分離する。調製直後のCNC/水/HEMA懸濁液からの採取試料に加え、同懸濁液を静置後相分離させて得られる等方性相および異方性相から分取した2試料を準備し、それぞれを紫外線照射下でHEMAモノマーを重合した結果、透明かつ複屈折性を示す3種のCNC複合材料を得た。ポリマーマトリクス（ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(PHEMA)）に固定化されたCNC集合構造を詳細に観察し、懸濁液の異方性相を固定化した試料において最も広範囲に渡って一様に液晶組織が固定化されていることを確認した。また、ポリマーの熱物性並びに力学物性も当該試料において最も顕著に向上することを実証した。</p> <p>第3章では、特定の軸方向あるいは面内に優先配向させたCNC集合体で強化した複合材料の作製を検討している。CNCの配向制御には磁場配向法を用いている。CNC/水/HEMA懸濁液の異方性相を強磁場(8T)下に一定時間置きCNCを磁場配向させた後、第2章と同様の調製手法でCNC複合材料を得た。印加磁場に静磁場を用いて作製した複合材料では、キラルネマチック配列をとるCNC液晶のモノドメイン構造が固定化された。異方性相に回転磁場を印加して作製した複合材料では、CNCが一方向に配</p>			

向したネマティック状態が固定化された。これらの複合材料は明確な力学異方性を示し、特に回転磁場印加試料がCNCの配向主軸に平行な方向で格段に高い弾性率を与えることを明らかにした。

第4章では、CNCの配向制御法としてせん断法を用い、配向CNCフィルムの調製を行っている。CNC/水懸濁液を入れた円筒容器（バイアル）を中心線（回転軸）が水平になるように保ち、懸濁液中の水分が徐々に蒸発していく環境でバイアルを高速回転させて懸濁液にせん断変形を与えた結果、バイアルの内壁面上に半透明の光学異方性フィルムを作製しえた。フィルム中のCNCの配向分布を解析評価し、元の懸濁液のpH値の差違に依って配向方向が大きく異なる二様式（SDパターンとTDパターンと呼称）を見出した。懸濁液中のイオン雰囲気依存してCNCの液晶構造の形成性が異なる点を考慮し、それぞれの懸濁液におけるせん断印加過程でのCNCの配向メカニズムを定性的に説明しえた。また、本せん断配向法により達成したCNCの配向の程度を定量化し、第3章の磁場配向法により達成したそれとの比較考察を行っている。

第5章では、本研究で得られた成果をまとめるとともに、CNCの液晶性を活用する今後の応用展開の可能性について述べ、本論文を総括している。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

セルロースナノクリスタル(CNC)を強化フィラーとした高分子複合材料の研究については、これまではCNCを熱可塑性ポリマーと機械的に単純混合し複合化する例が多く見られた。本論文では、CNCの液晶形成能に着目し、その液晶ドメインをポリマーマトリクス内へ固定化することによって材料物性の高性能化を図る新たな方法について論じている。特に、CNC集合体の配向分布を磁場配向法およびせん断配向法を用いて制御し、ユニークな異方性発現形態をとるセルロース系材料の創製法について検討している。成果として評価できる点は以下の通りである。

1. CNC/水/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)懸濁系から、異方性相中のHEMAモノマーの重合によってCNCの液晶構造が固定化された新規の高分子複合材料の作製に成功した。ポリマーマトリクスの熱的・力学的性質は大きく向上し、分散CNCが複合材料の効果的な補強材になることを実証した。

2. CNC/水/HEMA懸濁系の異方性相に強磁場を印加して重合硬化させる方法により、高度に配向制御されたCNCで強化された高分子複合材料の作製に成功した。静磁場と回転磁場を使い分けることで、異なる配向状態のCNC複合材料を作製し、配向状態が力学物性の異方性に反映されることを明らかにした。また、CNCは液晶形成が発達した懸濁液中では集団的に磁場応答して比較的容易に配向できることも示した。

3. CNC/水懸濁液から円筒回転式のせん断印加によって配向主軸の異なる2種のCNCフィルムの作製に成功した。初期懸濁液のpH・イオン強度を変化させてCNCの液晶形成性を変えることにより、付与されるCNCの配向様式を制御できることを示した。

以上のように、本論文は、天然セルロース繊維を酸加水分解して得られるCNCの液晶形成と外場に対する高い配向応答性を利用することによって、新たなセルロース系複合材料の設計法を提案したものであり、セルロース化学、天然高分子化学、および環境材料科学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成27年7月24日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降 (学位授与日から3ヶ月以内)